

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036500

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C08G 65/12

(21)Application number : 08-193688

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1996

(72)Inventor : YAMADA KAZUHIKO

(54) PRODUCTION OF POLYETHER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyether in productivity improved as a result of a shortened induction period by polymerizing a monoepoxide through ring opening in the presence of an initiator, an assistant for developing initial activity and a compound metal cyanide compound complex catalyst.

SOLUTION: A polyether (e.g. polyoxyalkylene polyol) is produced by polymerizing a monoepoxide through ring opening at 50-150° C in the presence of an initiator being a polyhydroxy compound having 2-8 hydroxyl groups, 1-5,000ppm, based on the initiator, of an assistant for developing initial activity being an active-hydrogen-free nitrogenous low-molecular compound and 1-5,000ppm, based on the initiator, of a compound metal cyanide complex catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 20.09.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36500

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/12	N Q E		C 0 8 G 65/12	N Q E

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-193688

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月23日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 山田 和彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】複合金属シアン化物錯体触媒を用いてプロピレンオキシドを開環重合する方法において誘導時間を短縮する。

【解決手段】開始剤およびN、N-ジメチルアセトアミドなどの初期活性発現助剤の存在下、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてモノエポキシドを開環重合反応させてポリエーテル類を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 開始剤および初期活性発現助剤の存在下、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてモノエポキシドを開環重合反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【請求項2】 初期活性発現助剤が活性水素を有さない含窒素低分子量化合物である、請求項1の製造方法。

【請求項3】 初期活性発現助剤がN、N-ジアルキルアミド類である、請求項2の製造方法。

【請求項4】 初期活性発現助剤がN、N-ジメチルアセトアミドである、請求項3の製造方法。

【請求項5】 初期活性発現助剤を開始剤に対して1～5000ppm用いる、請求項1、2、3または4の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

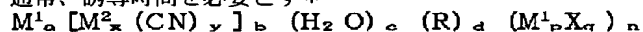
【発明の属する技術分野】 本発明は複合金属シアン化合物錯体触媒を用いたポリエーテル類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アルキレンオキシドなどのモノエポキシドを開環反応させる触媒として複合金属シアン化物錯体が知られている(US3278457～9明細書)。このとき用いられる複合金属シアン化物錯体触媒の製造方法はUS3427256、US3941849、US4472560、US4477589明細書などにより提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 複合金属シアン化物錯体触媒は、高活性、長寿命、低副反応性であり、かつ狭分子量分布のポリエーテル類を製造しうる触媒として知られている。複合金属シアン化物錯体触媒を用いてポリエーテル類を製造する場合、通常、誘導時間を必要とす*



【0010】 M^1 としては、Zn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)およびPb(II)から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。特にZn(II)またはFe(II)を用いることが好ましい。

【0011】 M^2 としては、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)およびV(V)から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。特にCo(III)またはFe(III)を用いることが好ましい。

【0012】 Rは有機配位子であり、エーテル、エステル、アルコール、アルデヒド、ケトン、アミド、ニトリル、およびスルフィドから好ましく選択できる。

【0013】 具体的には、たとえばモノグリム(エチレングリコールジメチルエーテル)、ジグリム(ジエ

*る。

【0004】 すなわち、複合金属シアン化物錯体触媒は、モノエポキシドと開始剤を混合しても、すぐにモノエポキシド開環重合反応が起こらず、少量のモノエポキシドにより複合金属シアン化物錯体触媒を活性化させる必要があり、この活性化するまでの時間を誘導時間という。通常、誘導時間は30分～数時間かかるため、生産性向上の観点からより短くすることが望まれていた。

【0005】 複合金属シアン化物錯体触媒のモノエポキシドを開環重合させる機構は必ずしも明確ではないが、触媒の物理的形狀、触媒の組成、結晶状態、または不純物量を変更した場合、多少誘導時間が短くなるものの、有効な方法ではなかった。

【0006】 また、開始剤と混合するモノエポキシドの濃度を増加させることにより、誘導時間が短くなることが知られているが、触媒が活性化された後、反応がいつに起こるため発熱量が多くなり、得られるポリエーテル類に悪影響を及ぼす問題があった。

【0007】

20 【課題を解決するための手段】 本発明は前述の問題点を解決すべくなされた下記の発明である。開始剤および初期活性発現助剤の存在下、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてモノエポキシドを開環重合反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【0008】 本発明における複合金属シアン化物錯体触媒は、たとえば化1の構造を有すると考えられる。化1において、 M^1 、 M^2 は金属、Rは有機配位子、Xは M^1 と塩を形成するアニオン、a、b、c、d、n、x、y、pおよびqは金属の原子価、配位数により変わる整数である。

【0009】

【化1】

チレングリコールジメチルエーテル)、トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、i-ブタノール、t-ブタノール、n-ブタノール、i-ペンタノール、t-ペンタノール、i-ペンタノール、N、N-ジメチルアセトアミドまたはジオキサンなどが挙げられる。モノグリム、ジグリム、t-ブタノールなどが好ましい。

【0014】 複合金属シアン化物錯体触媒は、たとえば M^1 を構成要素とする金属塩 M^1 、X、の水溶液と M^2 を構成要素とするシアノメタクリレート $Z_f [M^2_g (CN)_y]_g$ (Zは水素やアルカリ金属等。f、gは整数。)の水溶液を混合し、反応させ、さらに有機配位子Rを接触させて配位させることにより得られる。

【0015】 ポリエーテル類は通常モノエポキシドと開始剤との混合物に触媒を存在させて反応させることにより製造され、本発明ではこの反応の際に初期活性発現助

剤を共存させる。また、反応系にモノエポキシドを徐々に加えながら反応を行うこともでき、モノエポキシドとともに初期活性発現助剤を添加してもよい。

【0016】反応は常温下でも起きるが、必要により、反応系を加熱または冷却してもよい。通常は50～150℃、好ましくは100～130℃が採用される。150℃を超えると、ポリエーテル類の物性悪化を招くので好ましくない。

【0017】触媒の使用量は特に限定されないが、使用する開始剤に対して1～5000ppm程度が適当であり、30～1000ppmがより好ましい。触媒の反応系への導入は、初めに一括して導入してもよく、順次分割して導入してもよい。

【0018】本発明において使用する初期活性発現助剤としては、活性水を有さない含窒素低分子量化合物であることが好ましい。本発明の機構は明かではないが、窒素原子の存在が、複合金属シアン化物錯体触媒の活性化に影響しているものと考えられる。

【0019】1級アミノ基、2級アミノ基、水酸基などは活性水を有するため、このような官能基を有する化合物は初期活性発現助剤としては適さないものと考えられる。

【0020】初期活性発現助剤の1分子に含まれる窒素原子の数は1～5個が好ましく、1～3個がより好ましく、1個が特に好ましい。また炭素原子の数は20個以下が好ましく、10個以下が特に好ましい。

【0021】活性水を有さない含窒素低分子量化合物としては、トリアルキルアミン、テトラアルキルジアミン、3級アミン含有環状アミン、N、N-ジアルキルアミドなどが挙げられる。

【0022】トリアルキルアミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルベンジルアミンなどがある。

【0023】テトラアルキルジアミンとしては、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミンなどがある。

【0024】3級アミン含有環状アミンとしては、N-メチルモルホリン、N、N'-ジメチルピペラジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどがある。

【0025】N、N-ジアルキルアミドとしては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-N-エチルアセトアミド、N-メチル-N-プロピルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルプロピオンアミド、N、N-ジメチルブタンアミド、N、N-ジメチルアセトアセタミド、N、N-ジメチルアセトプロピオンアミドなど

がある。

【0026】初期活性発現助剤としてはN、N-ジアルキルアミドが好ましく、N、N-ジメチルアセトアミドが特に好ましい。

【0027】初期活性発現助剤の使用量は、開始剤に対して1～5000ppm、特に5～2000ppm使用することが好ましい。

【0028】本発明の方法によって得られるポリエーテル類としてはポリオキシアルキレンポリオールが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールは少くとも2個の水酸基を有する開始剤にモノエポキシドを順次開環付加反応させたものである。

【0029】開始剤としては特に2～8個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ソルビトール、シュークロースなどの4価以上のアルコール、およびこれらのアルコールにモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0030】また、ビスフェノールA等のフェノール類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミンなどアミン類にモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類なども使用できる。これらポリヒドロキシ化合物は2種以上を併用してもよい。

【0031】本発明は、また、1価の開始剤にモノエポキシドを開環反応させてポリエーテルモノオールを製造する方法にも適用できる。1価の開始剤としては、たとえばメタノール、エタノール等のモノオールやアリルアルコールなどの不飽和基含有モノヒドロキシ化合物、およびこれらにモノエポキシドを反応させて得られる目的物よりも低分子量のポリエーテル類がある。

【0032】開始剤の分子量は特に限定されないが、約70以上が好ましい。これよりも低分子量のものは反応の初期においてモノエポキシドが反応しにくい。また、開始剤の分子量の上限は目的とするポリエーテル類の分子量によっても変化するが、約2000以下、特に約1500以下が好ましい。

【0033】本発明におけるモノエポキシドは、炭素数2以上のモノエポキシドが好ましく、炭素数2～4のモノエポキシドが好ましい。具体的にはプロピレンオキシド(PO)、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、エピクロヒドリン、エチレンオキシドなどが好ましく、最も好ましいのはPOである。

【0034】得られるポリエーテル類の水酸基価は5～40が好ましい。

【0035】本発明により得られるポリエーテルポリオ

ールは、それ単独でまたは他のポリオール類と併用して用いられるポリウレタン原料用のポリオールとして最も有用である。また、本発明により得られるポリエーテルポリ（またはモノ）オールは、ポリウレタン以外の合成樹脂の原料や添加剤の用途にも用いられる。さらに、潤滑油、絶縁油、作動油、その他の油として、またはその原料として使用できる。さらに、本発明により得られたポリエーテル類はアルキルエーテル化物やアシル化物などの他の化合物に変換して種々の用途に使用できる。

【0036】

【実施例】以下に本発明を実施例（例1～3）および比較例（例4～6）により具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されない。

【0037】【例1～5】オートクレーブ中に開始剤としてポリオキシプロピレントリオール（分子量1000）、このトリオールに対して表に示す量のN、N-ジメチルアセトアミド（DMA）と表に示す量の亜鉛ヘキサシアノコバルテートモノグライム系触媒を仕込み、120℃に昇温した後POを開始剤に対して10重量%添加した。

【0038】POが消費されることによる圧力の低下お*

10

* よび発熱が認められるまでの時間を誘導時間として測定した。また、発熱に伴う温度変化の測定のため、最高到達温度を測定した。結果を表に示す。その後、開始剤に対して400重量%のPOを4時間かけて添加し、分子量5000のポリエーテルポリオールを得た。

【0039】【例6】120℃に昇温した後のPOの添加量を10重量%のかわりに20重量%とした他は例4と同様にして、誘導時間、最高到達温度を測定した。結果を表に示す。その後、開始剤に対して400重量%のPOを4時間かけて添加し、分子量5000のポリエーテルポリオールを得た。

【0040】例4、5に比べて例1～3の誘導時間は非常に短く、特に例2、3はPOの導入と同時に発熱が認められるほどであった。また、例6は、POの濃度を高めたため、誘導時間が比較的に短くなっているが、最高到達温度が高い、すなわち、POの反応がいきなり起こったために発熱量が高くなったものと思われる。よってポリエーテル類の物性悪化、触媒の失活原因となると考えられ、不利である。

20

【0041】

【表1】

	DMA添加量	触媒添加量	誘導時間	最高到達温度
例1	10ppm	300ppm	5分	130℃
例2	300ppm	300ppm	0分	129℃
例3	1000ppm	300ppm	0分	130℃
例4	0ppm	300ppm	40分	127℃
例5	0ppm	2000ppm	40分	127℃
例6	0ppm	300ppm	30分	152℃

【0042】

【発明の効果】複合金属シアン化物錯体触媒を使用して

POを重合する際の誘導時間を大幅に短縮でき、ポリエーテル類の生産性を向上させうる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年8月12日(2004. 8. 12)

【公開番号】特開平10-36500

【公開日】平成10年2月10日(1998. 2. 10)

【出願番号】特願平8-193688

【国際特許分類第7版】

C 0 8 G 65/12

【F I】

C 0 8 G 65/12 N Q E

【手続補正書】

【提出日】平成15年7月22日(2003. 7. 22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

開始剤および該開始剤に対して5～2000ppmの初期活性発現助剤の存在下、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてモノエポキシドを開環重合反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【請求項2】

初期活性発現助剤が活性水素を有さない含窒素低分子量化合物である、請求項1に記載のポリエーテル類の製造方法。

【請求項3】

初期活性発現助剤がN，N-ジアルキルアミドである、請求項2に記載のポリエーテル類の製造方法。

【請求項4】

初期活性発現助剤がN，N-ジメチルアセトアミドである、請求項3に記載のポリエーテル類の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は前述の問題点を解決すべくなされた下記の発明である。開始剤および該開始剤に対して5～2000ppmの初期活性発現助剤の存在下、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてモノエポキシドを開環重合反応させることを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

初期活性発現助剤の使用量は、開始剤に対して5～2000ppm使用する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.